

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro**EP**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C02F 1/50, D21H 17/03		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/15296 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. Juni 1995 (08.06.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/03883 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. November 1994 (29.11.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 40 665.3 30. November 1993 (30.11.93) DE (71) Anmelder: CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH [DE/DE]; Bäckerpfad 25, D-47805 Krefeld (DE). (72) Erfinder: WERRES, Joachim; Bienenstrasse 3, D-49457 Drebber (DE). (74) Anwalt: KLÖPSCH, Gerald; An Gross St. Martin 6, D-50667 Köln (DE).			(81) Bestimmungsstaaten: CA, FI, NO, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: OIL-IN-WATER EMULSIONS AS MICROBICIDE (BIOCIDE) SUBSTITUTES IN WATER CARRYING SYSTEMS (54) Bezeichnung: ÖL-IN-WASSER-EMULSIONEN ALS ERSATZ FÜR MIKROBIZIDE (BIOZIDE) IN WASSERFÜHRENDEN SYSTEMEN (57) Abstract <p>The invention relates to the use of oil-in-water emulsions to prevent slime formation and inhibit the proliferation of microbes in water carrying systems. The emulsions contain at least one of the following active substances as a component of the oil phase: 1) a saturated or unsaturated, open-chain or cyclic, normal or isomeric hydrocarbon with between 8 and 30 carbon atoms; 2) a saturated or unsaturated fatty alcohol, a saturated or unsaturated fatty acid, a fatty acid monoalkyl ester, a fatty acid amide or a fatty acid monoalkyl amide of a saturated or unsaturated fatty acid, the fatty alcohol, fatty acids and fatty acid rests of these compounds having between 8 and 30 carbon atoms; 3) a mono- or polyester of a saturated or unsaturated fatty acid with 4 to 30 carbon atoms and mono- and/or polyalcohols except polyethylene glycols; 4) a polyamide of saturated or unsaturated fatty acids with 8 to 30 carbon atoms and aliphatic polyamines with 2 to 6 nitrogen atoms; 5) an acyclic, preferably monocyclic and/or bicyclic terpene, such as a terpene hydrocarbon and/or a terpene alcohol; and/or 6) a polyoxyalkyl compound based on alkylene oxides and C₁₂-C₁₈ fatty alcohols, C₁₂-C₁₈ fatty acids and/or fatty acid glycerides of C₁₂-C₁₈ fatty acids. The proportion of oil phase in these emulsions is between 1 and 90 wt. %. The emulsions are used in concentrations of 1 to 200 ppm.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft die Verwendung von Öl-in-Wasser-Emulsionen zur Verhinderung der Schleimbildung und Verminderung des Mikrobenwachstums in wasserführenden Systemen. Die Emulsionen enthalten als Bestandteil der Ölphase wenigstens einen der folgenden Wirkstoffe: 1) einen gesättigten oder ungesättigten, offenkettigen oder zyklischen, normalen oder isomeren Kohlenwasserstoff mit 8-30 Kohlenstoffatomen; 2) einen gesättigten oder ungesättigten Fettalkohol, eine gesättigte oder ungesättigte Fettsäure, einen Fettsäuremonoalkylester, ein Fettsäureamid oder ein Fettsäuremonoalkylamid einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure, wobei der Fettalkohol, die Fettsäuren und Fettsäurereste der aufgeführten Verbindungen 8 bis 30 Kohlenstoffatome aufweisen; 3) einen Mono- oder Polyester einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen und Mono- und/oder Polyalkoholen, ausgenommen Polyethylenglykole; 4) ein Polyamid von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen und aliphatischen Polyaminen mit zwei bis sechs Stickstoffatomen; 5) ein acyclisches, vorzugsweise monocyclisches und/oder bicyclisches Terpen, insbesondere einen Terpenkohlenwasserstoff und/oder einen Terpenalkohol und/oder 6) eine Polyoxyalkylenverbindung auf der Basis von Alkylenoxiden und C₁₂-C₁₈ Fettalkoholen, C₁₂-C₁₈ Fettsäuren und/oder Fettsäureglyceriden von C₁₂-C₁₈ Fettsäuren. Die Emulsionen weisen einen Anteil der Ölphase von 1 bis 90 Gew.-% auf und werden in einer Menge von 1 bis 200 ppm eingesetzt.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Öl-in-Wasser-Emulsionen als Ersatz für Mikrobizide (Biozide) in wasserführenden Systemen

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Mitteln zur Verhinderung der Schleimbildung durch Mikroorganismen und zur Verhinderung von Mikrobewachstum in wasserführenden Systemen.

Wasserführende Systeme wie Wasser- und Abwasserleitungssysteme, Kühl- oder Heizkreisläufe, Kühlschmiermittelsysteme, Bohrspülungen oder Produktionsprozeßwässer zum Stofftransport enthalten eine Vielzahl von Mikroorganismen wie beispielsweise Bakterien der Art *Pseudomonas vesicularis*, *Enterobacter cloacae*, *Citrobacter freundii* und *Enterobacter amnigenus*, die wegen der in diesen Systemen anzutreffenden Bedingungen ein schnelles Wachstum aufweisen. Durch die Vermehrung und den Stoffwechsel der Mikroorganismen kommt es daher zur Bildung von biologischen Massen in diesen Medien, die beispielsweise als Bakterienmasse oder als Schleime an Anlagenteilen haften, Ablagerungen bilden und in Form größerer Teile abgelöst werden und zu Störungen in Aggregaten und Produktionsmassen führen.

Insbesondere bei der Papierherstellung müssen diese Vorgänge im Produktionsprozeß verhindert werden, wozu zur Zeit Mikrobizide (Biozide, Slimicides) auf der Basis intensiv wirkender, toxischer Stoffe eingesetzt werden, die nach J. Weigl, R. Grenz und H. L. Baumgarten Grundlagen der Chemie für Papieringenieure PTS-Verlag München 1992 5.2 - 5.45 und nach Papermaking Additives Committee of the Paper and Board Manufacture Division, Committee Assignment No 5148, K. J. Hipolit, TAPPI PRESS 1992 (S. 14), aus bestimmten Bromverbindungen, Isothiazolonen, Dithiocarbonaten, Thiocyanaten sowie bestimmten organischen Schwefelverbindungen oder Cationics und anorganischen Verbindungen, wie Natriumchlorit, Natriumperoxid und Natriumhydrogensulfit ausgewählt werden.

In EP 562 739 A1 wird die Kontrolle der Schleimbildung durch Zusammensetzungen, die Glutaraldehyd und 2-(Thiocyanomethylthio)-benzothiazol enthalten, vorgeschlagen. Weiterhin wurden in der EP 558 360 A1 vorgeschlagen, spezielle Desinfektionsmittel gegen Bakterienstämme vom Typ *Staphylococcus* oder *Acinobacter* einzusetzen.

In DE 41 36 445 A1 wird die Erhöhung des Stickstoff- und Phosphatgehaltes im wässrigen Medium zur Beeinflussung des Wachstums der Mikroorganismen unter Abbau be-

reits gebildeter Schleimstoffe beschrieben und vorgeschlagen, dabei sporadisch bekannte Mikrobizide, wie Isothiazolone (Handelsname Kathoon), Dibromnitrolopropionamid oder Methylenbisisothiocyanat einzusetzen.

Neben den Problemen, die mit der sicheren Handhabung und dem Transport solcher toxischen Stoffe verbunden sind und der Beschränkung der Wirkung auf den gewünschten Einsatzbereich ist es notwendig, mehrere dieser Mikrobizide in Kombination und im Wechsel nacheinander einzusetzen, um der Resistenz der Mikroorganismen gegen das gerade eingesetzte Produkt zu begegnen.

Im EP 517 360 A1 wird zum Recycling von Altpapier die Verwendung einer Mischung aus einem Tensid und einem Kohlenwasserstoff, insbesondere von Terpen, zur Inhibierung von klebrigen Verunreinigungen im Papierstoff beschrieben. Von flüchtigen Terpenoiden ist bisher die allelopathische Wirkung im Pflanzenbereich bekannt.

Aufgabe der Erfindung war es daher, zur Verhinderung der Schleimbildung und Verminderung des Mikrobenwachstums in wasserführenden Systemen Stoffe bzw. Zusammensetzungen bereitzustellen, die gegenüber den bekannten, für den gleichen Zweck bisher eingesetzten Bioziden und Limiciden nur geringe Toxizität aufweisen, leicht aus einfach zugänglichen Komponenten herstellbar sind und dennoch zuverlässig wirksam sind.

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch die Verwendung von Öl-in-Wasser-Emulsionen gelöst, die aus einer hydrophoben Phase (Ölphase), mindestens einem Emulgator und Wasser gebildet sind und die in der hydrophoben Phase mindestens einen Wirkstoff enthalten, welcher aus der nachfolgend aufgeführten Gruppe von Stoffen, die allein oder in Mischung eingesetzt werden, ausgewählt ist:

1. einen gesättigten oder ungesättigten, offenkettigen oder zyklischen, normalen oder isomeren Kohlenwasserstoff mit 8 - 30 Kohlenstoffatomen
2. einen gesättigten oder ungesättigten Fettalkohol, eine gesättigte oder ungesättigte Fettsäure, einen Fettsäuremonoalkylester, ein Fettsäureamid oder ein Fettsäuremonoalkylamid einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure, sämtliche unter 2 aufgeführten Verbindungen mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen
3. einen Mono- oder Polyester einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen und Monoalkoholen und/oder Polyolen, ausgenommen Polyethylenglykole
4. ein Polyamid von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen und aliphatischen Polyaminen mit zwei bis sechs Stickstoffatomen

5. ein acyclisches, vorzugsweise monocyclisches und/oder bicyclisches Terpen, insbesondere einen Terpenkohlenwasserstoff und/oder einen Terpenalkohol und/oder
6. eine Polyoxyalkylenverbindung auf der Basis von Alkylenoxiden und C₁₂-C₁₈ Fettalkoholen und/oder C₁₂-C₁₈ Fettsäuren und/oder Fettsäureglyceriden von C₁₂-C₁₈ Fettsäuren.

Die beschriebenen Öl-in-Wasser-Emulsionen sind aus verschiedenen Bereichen bekannt. Es war jedoch überraschend festzustellen, daß diese Emulsionen die Eigenschaft haben, Störungen, bedingt durch Bakterienmassen oder Stoffwechselprodukte, wie Schleime in wässrigen Systemen, insbesondere bei der Papierherstellung zu vermeiden.

Ebenso sind die beschriebenen Öl-in-Wasser-Emulsionen zum Einsatz gegen Mikroorganismen in wäßrigen Systemen bei der Zuckerherstellung aus Zuckerrüben geeignet.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Emulsionen, insbesondere stabiler Öl-in-Wasser-Emulsionen ist bekannt. Hierzu wird die Ölkomponente in Wasser mittels geeigneter bekannter Öl-in-Wasser-Emulgatoren emulgiert. Die hydrophobe Phase stellt überwiegend den Wirkstoff dar.

Beispielhaft sind als hydrophobe Ölkomponente zu nennen:

- gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Octan, Tetradecan, Octadecan, Eisodecan, Decen, Hexadecen und technische alpha-Olefine
- Fettalkohole wie Octanol, Dodecanol, Tridecanol, Hexadecanol, Octadecanol, Behenylalkohol
- Fettsäuren wie Caprinsäure, Stearinsäure, Melissinsäure, Ölsäure und Linolensäure
- Fettsäureester wie Stearylsäuremethylester, Palmitinsäureoctadecylester, Ölsäureoctylester, Glycerinmono- und -trioleat, Ethylenglykoldilaurat, Sorbitanstearate und -oleate
- Fettsäureamide wie Stearylamid, Kokosfettsäurebutylamid, Essigsäureoleylamid und Ethylenbisstearylamid.

Terpene, wie Menthol oder Orangerterpen (Firma Weißmer Baltische HG, Hamburg).

Weitere geeignete handelsübliche Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische sind Paraffinöl oder Mineralöl.

Desweiteren sind Fette und Öle auf nativer Basis geeignet, insbesondere pflanzliche Öle und bevorzugt Rapsöl.

Die gesättigten oder ungesättigten Fettalkohole, die erfindungsgemäß als Wirkstoff eingesetzt werden können, sind nach bekannten Verfahren, z. B. der Oxosynthese als Oxoalkohole oder nach der Guerbet-Reaktion als Guerbet-Alkohole erhältlich.

Als Polyoxyalkylenverbindung auf der Basis von Alkylenoxiden und/oder Fettsäureglyceriden von C₁₂-C₁₈ Fettsäuren werden solche verwendet, die unter anderem in der DE-AS 1 270 542 und der EP 0 247 509 B1 beschrieben werden.

Bei Einsatz von Terpenen werden diese bevorzugt in Mischung mit einem gesättigten oder ungesättigten Fettalkohol eingesetzt.

Der Anteil der Ölphase in der Öl-in-Wasser-Emulsion beträgt 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew.-% der Gesamt-emulsion. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Emulsionen haben keine oder nur eine geringe Toxizität und können in die Wassergefährdungsklasse 1 eingestuft werden. Sie sind, insbesondere in Kläranlagen ohne nachteilige Beeinflussung der dort ablaufenden Prozesse, biologisch abbaubar und sehr umweltfreundlich.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Mittel werden als solche oder in Verdünnung mit Wasser oder Wasser und/oder lösungsmittelhaltigen Mischungen eingesetzt. Der Zugabeort kann beliebig gewählt werden, vorzugsweise erfolgt die ein- oder mehrfache oder kontinuierliche Zugabe zum wasserführenden System an den Orten, wo eine hohe Belastung durch Mikroben oder deren Stoffwechselprodukte eintritt, beispielsweise bei der Papierherstellung, bei Stoffzuflüssen aus Altpapieranteilen oder anderen Recycling-Materialien.

Die Zugabemenge an Öl-in-Wasser-Emulsionen beträgt 1 - 200 ppm, vorzugsweise 5 - 100 ppm besonders bevorzugt 10 - 50 ppm bezogen auf das gesamte wasserführende System.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert:

Herstellung einer Paraffin Emulsion A

14 kg Paraffin (Schmelzpunkt 48 - 50 °C), 1,0 kg Hexadecanol, 7 kg eines 75%igen Paraffinsulfonats und 2,1 kg Wasser werden homogen aufgeschmolzen und anschließend unter Rühren in eine 60 °C warme Lösung aus 74,5 kg Wasser und 1,4 kg eines mit 20 Mol Ethylenoxid umgesetzten Oleylalkohols eingegossen. Es entsteht eine Öl-in-Wasser-Emulsion mit ca. 20,5 % Festkörper.

Herstellung einer Terpen-Emulsion B

Es wurde wie bei der Herstellung der Emulsion A verfahren mit dem Unterschied, daß 14 kg Terpen anstelle Paraffin eingesetzt wurden.

Zusammensetzung der Emulsionen C - M,
die erfindungsgemäß zu verwenden sind

Zusammen- setzung	Ölphase				Wasser Menge (%)
	Menge (%)			Menge (%)	
C	Isohexadecan	14,0	Fettalkohol C ₁₂₋₁₈ + 10 EO	8,4	77,6
D	Ölsäuremethylester	14,0	Ricinusöl + 38 EO	8,4	77,6
E	Ölsäure + 2 EO	14,0	Ricinusöl + 38 EO	8,4	77,6
F	Tallölfettsäure	14,0	Ricinusöl + 38 EO	8,4	77,6
G	Sorbitanmonoisostearat	14,0	Fettalkohol C ₁₂₋₁₈ + 10 EO	8,4	77,6
H	Rüböl	14,0	Ricinusöl + 38 EO	8,4	77,6
I	Ölsäuretriestер des Glycerins	14,0	Ricinusöl + 38 EO	8,4	77,6
J	Hexadecanol	14,0	Ricinusöl + 38 EO	8,4	77,6
K	Bisstearyl ethylendiamid	14,0	Fettalkohol C ₁₂₋₁₈ + 10 EO	8,4	77,6
L	Knochenfett PO (1)	14,0	Fettalkohol C ₁₂₋₁₈ + 10 EO	8,4	77,6
M	Dibutyladipat	14,0	Ricinusöl + 38 EO	8,4	77,6

(1) entspricht Beispiel 1 aus EP 0247509 B¹

Beispiel 1

Auf einer Papiermaschine wurden unter Ersatz des bisher verwendeten Bakterizids Retardol 20, ein Handelsprodukt der Fa. CHUPA GmbH, D-86399 Bobingen, das als Wirkstoff Alkylbenzylammoniumchlorid in wäßriger Lösung enthält, dem 5%igen Dickstoffstrom 400 g der Öl-in-Wasser-Emulsion A, bezogen auf 1 t Papier, zugesetzt.

Nach 15 Tagen wurde wiederum Retardol 20 mengengleich eingesetzt und nach 22 Tagen wiederum mengengleich auf die Öl-in-Wasser-Emulsion A umgestellt.

Die Keimzahl im verdünnten Gesamtstoff wurde unter Ausnutzung des Bioluminiszenzefektes bei Luziferin/Luziferase-ATP-Oxidation entsprechend der Veröffentlichung im Wochenblatt für die Papierfabrikation 23/24 (1980) S. 941 - 944 gemessen und als "Relative Lichteinheit (RLU)" angegeben, wobei niedrige RLU-Werte einer niedrigen Bakterienanzahl entsprechen.

Die Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Tag	RLU (in Tausend)	
1	87	Umstellung auf Emulsion A
3	194	
5	174	
9	100	
14	85	
15	91	Umstellung auf Biozid
17	215	
21	204	
22	280	Umstellung auf Emulsion A
24	245	
29	178	
31	80	
35	89	

Sowohl bei der jeweiligen Umstellung auf die Öl-in-Wasser-Emulsion A als auch bei der Umstellung auf Retardol 20 steigt die Keimzahl kurz an. Anschließend wird durch den Zusatz der Öl-in-Wasser-Emulsion A die Keimzahl abgesenkt, wobei ein Niveau erreicht und gehalten wird, das dem des herkömmlichen Biozids entspricht. Das Bakterienwachstum wird deutlich gehemmt. Während des Versuchs wurde keine Schleimbildung beobachtet.

Der Produktionsprozeß verlief störungsfrei und lieferte gleichbleibend die geforderte Papierqualität.

Beispiel 2

Der Versuch gemäß Beispiel 1 wurde auf einer zweiten Papiermaschine mit veränderter Stoffzusammensetzung wiederholt. Anstelle Retardol 20 wurden wiederum mengengleich 400 g der Öl-in-Wasser-Emulsion A zugesetzt. Die Bestimmung der Keimzahl erfolgte wie in Beispiel 1. Die Daten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Tag	RLU (in Tausend)	
1	13,6	Umstellung auf Emulsion A
3	11	
5	30	
6	8	
7	6,6	
8	12	
10	11	

Es wurde keine Schleimbildung festgestellt. Der Produktionsprozeß verlief störungsfrei.

Beispiel 3

Auf einer Papiermaschine eines anderen Produzenten wurden anstelle der Biozide Daracide^R und Daracide^R (Fa. Grace) mengengleich 400 g der Öl-in-Wasser-Emulsion B, bezogen auf 1 t Papier, einem 5%igen Dickstoffstrom aus Altpapier zugesetzt. Die

ausschließliche Verwendung von Altpapier hat üblicherweise eine hohe Keimbelastung zur Folge. Die Keimzahlbestimmung erfolgte im Siebwasser nach der Zählenmethode. Deutsches Arzneimittelbuch 10. Ausgabe, 1991, V.2.1.8 Prüfung auf mikrobielle Verunreinigungen bei nicht sterilen Produkten.

Die Daten sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Tag	Gesamtkeimzahl/ml (in Millionen)	
1	42	mit 2 Bioziden
2	54	mit 2 Bioziden
3	38	Umstellung auf Emulsion B
5	18	
7	1,6	
9	0,9	
11	1,5	
15	5,0	
18	6,1	
20	3,5	

Durch den Ersatz der beiden zuvor verwendeten Biozide durch die Öl-in-Wasser-Emulsion B konnte die Keimzahl auf 90 % des ursprünglichen Werts gesenkt werden. Es wurde keine Schleimbildung festgestellt und die Produktion verlief störungsfrei.

Beispiel 4

In einer Deinking-Anlage wird Wasserstoffperoxid zum Bleichen eingesetzt. Katalasebildende Bakterien zersetzen das im Prozeß eingesetzte Wasserstoffperoxid vorzeitig, sodaß das deinkte Papier einen zu niedrigen Weißgrad zeigt, sofern die Einsatzmenge von Wasserperoxid nicht wesentlich erhöht wird.

400 g Emulsion A pro Tonne Papier wurden in das Recycle-Wasser der Deinking Anlage dosiert.

Die Entwicklung der Keimzahl im Recycle-Wasser wurde, analog zu Beispiel 1, mit Hilfe der ATP-Oxidation gemessen. Die Menge an Katalase wurde indirekt über die Abnahme der H_2O_2 -Menge im Recycle-Wasser innerhalb von 10 Minuten bestimmt.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4

Tag	RLU	H_2O_2 -Abnahme mg/l in 10.Min.	
1	3745	305	Beginn Dosierung Emulsion A
2	1086	223	
3	286	27	
4	191	0	

Die Ergebnisse zeigen die deutliche Verminderung der Keimzahl, die Katalase-bedingte Zersetzung des Wasserstoffperoxids wird zunehmend reduziert bzw. ganz verhindert.

Beispiel 5

Auf einer Papiermaschine, die Altpapier verarbeitet, und wo nur sporadisch Biozide zum Einsatz kommen, wurden 400 g der Emulsion C pro Tonne produziertes Papier dem Siebwasser zugesetzt.

Die Keimzahlbestimmung erfolgte wie im Beispiel 3 beschrieben.

Nach einer Woche war die Keimzahl von 7 Millionen auf achthunderttausend (-90 %) zurückgegangen; eine Schleimbildung wurde nicht festgestellt.

Beispiel 6

Auf einer Papiermaschine, die Zellstoff und Altpapier verarbeitet und wöchentlich gereinigt werden muß, wurden 300 g der Emulsion E pro Tonne produziertes Papier dem Siebwasser zugesetzt. Die Keimzahlbestimmung erfolgte wie im Beispiel 3 beschrieben. Nach einer Woche war die Keimzahl um 65 % zurückgegangen. Eine Schleimbildung konnte nicht festgestellt werden und das Reinigungsintervall konnte auf 14 Tage ausgedehnt werden.

Beispiele 7 bis 9

Das Beispiel 6 wurde wiederholt mit den Emulsionen H, L und M anstelle von Emulsion E:

<u>Emulsion</u>	<u>Einsatzmenge</u>	<u>Keimzahlrückgang</u>
H	500 g	50 %
L	450 g	55 %
M	350 g	90 %

Es wurde keine Schleimbildung beobachtet und die Reinigungsintervalle konnten ausgedehnt werden.

Beispiel 10

Emulsion A wurde mit 15 ppm in das Kreislaufwasser eines Kraftwerkes dosiert. Trotz Einsatz von Bioziden war das Kreislaufwasser durch Bioschleime zu Beginn des Versuches stark verschmutzt. Nach 3 Wochen, in denen Emulsion A mit 15 ppm dosiert und die Biozidmenge halbiert worden war, war das Kreislaufwasser signifikant sauberer geworden.

11a

Beispiel 11

Statt des vorher in stoßweiser Dosierung von 100 ppm eingesetzten Formalins wurde als Mikrobizidersatz in der Zuckerindustrie die Zusammensetzung B (Terpenemulsion B) bei der Extraktions-Schnitzelmaische im Gegenstromverfahren und im Extraktionsturm über die Dosierung in das Frischwasser zugesetzt. Die Extraktion der Zuckerrübenschnitzel erfolgte bei 70 - 72 °C. Die Zugabemenge der Zusammensetzung B betrug kontinuierlich 25 ppm. Die Wirkung des Zusatzes auf die Bakterientätigkeit wurde analytisch durch die Bestimmung des durch die Bakterien erzeugten Lactatgehaltes im Rohsaft hinter der Extraktionsmaische und im Rohsaft aus der Mitte des Extraktionsturmes sowie durch die Messung der pH-Werte dieser Säfte bestimmt.

Die Zugabe vom 25 ppm Zusammensetzung B reduziert die Bakterientätigkeit deutlich. Die Zugabemenge wird in der Regel so gewählt, daß ein verbleibender Lactat-Gehalt eine gute Abpressbarkeit der extrahierten Rübenschnitzel auf den gewünschten Trockengrad gewährleistet. Die Versuchsdaten sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengefaßt:

Tabelle 4					
		Rohsaft		Turm	
Datum	Uhrzeit	Lactat mg/l	pH-Wert	Lactat mg/l	pH-Wert
1. Tag	09:00	674	5,7	731	4,8
	17:00	794	5,4	775	5
	23:00	752	5,8	789	5,8
2. Tag	01:00	733	4,8	778	4,9
	09:00	607	5,9	575	4,9
	17:00	401	6	359	5,3
3. Tag	23:00	509	5,8	369	5,2
	01:00	436	5,8	330	5,2
	09:00	589	5,5	371	5,1
4. Tag	17:00	513	5,9	356	5,1
	23:00	627	5,7	379	5,1
	01:00	654	5,6	417	5
5. Tag	09:00	790	5,5	656	4,9
	17:00	520	5,8	559	4,9
	23:00	581	5,7	520	5
6. Tag	01:00	647	5,7	567	5
	09:00	723	5,6	615	4,9
	17:00	743	5,6	687	4,8
7. Tag	23:00	411	5,8	400	5,1
	01:00	626	5,6	488	5
	09:00	617	5,7	515	5
8. Tag	17:00	689	5,6	620	4,9
	23:00	409	5,9	498	5,2
Durchschnittswerte		610,65	5,67	537,13	5,05

Die Versuchsdaten belegen, daß die bisher bei der Formalindosierung akzeptierte Lactat-Obergrenze von 800 mg/l deutlich unterschritten wird und geringe Zuckerverluste auch ohne Formalin-Zugabe erreicht werden.

Ansprüche

1. Verwendung von Öl-in-Wasser-Emulsionen zur Verhinderung der Schleimbildung und Verminderung des Mikrobewachstums in wasserführenden Systemen, insbesondere in Prozeßwässern zum Stofftransport und Wärmeaustausch, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil der Ölphase wenigstens einen der folgenden Stoffe allein oder in Mischung untereinander enthalten:
 1. einen gesättigten oder ungesättigten, offenkettigen oder zyklischen, normalen oder isomeren Kohlenwasserstoff mit 8 - 30 Kohlenstoffatomen
 2. einen gesättigten oder ungesättigten Fettalkohol, eine gesättigte oder ungesättigte Fettsäure, einen Fettsäuremonoalkylester, ein Fettsäureamid oder ein Fettsäuremonoalkylamid einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure, wobei der Fettalkohol, die Fettsäuren und Fettsäurereste der aufgeführten Verbindungen 8 bis 30 Kohlenstoffatome aufweisen
 3. einen Mono- oder Polyester einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen und einem Monoalkohol und/oder einem Polyol, ausgenommen Polyethylenglykole
 4. ein Polyamid von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen und aliphatischen Polyaminen mit zwei bis sechs Stickstoffatomen
 5. ein acyclisches, vorzugsweise monocyclisches und/oder bicyclisches Terpen, insbesondere einen Terpenkohlenwasserstoff und/oder einen Terpenalkohol und/oder
 6. eine Polyoxyalkylenverbindung auf der Basis von Alkylenoxiden und C₁₂-C₁₈ Fettalkoholen und/oder C₁₂-C₁₈ Fettsäuren und/oder Fettsäureglyceriden von C₁₂-C₁₈ Fettsäuren.
2. Verwendung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Kombination von wenigstens einem gesättigten oder ungesättigten Fettalkohol zusammen mit wenigstens einem azyklischen, vorzugsweise monozyklischen und/oder bityklischen Terpen.
3. Verwendung von Öl-in-Wasser-Emulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als gesättigten Kohlenwasserstoff Octan, Tetradecan, Octadecan und/oder als ungesättigten Kohlenwasserstoff Decen, Hexadecen und/oder technische alpha-Olefine enthalten.

4. Verwendung von Öl-in-Wasser-Emulsionen nach den Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Fettalkohole Octanol, Dodecanol, Tridecanol, Hexadecanol, Octadecanol und/oder Behenylalkohol enthalten.
5. Verwendung der Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Fettsäuren Caprinsäure, Stearinsäure, Melissinsäure, Ölsäure und/oder Linolensäure enthält.
6. Verwendung von Öl-in-Wasser-Emulsionen nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Fettsäureester Stearylsäuremethylester, Palmitinsäureoctadecylester, Ölsäureoctylester, Glycerinmono- und/oder -trioleat, Ethylenglykoldilaurat, Sorbitanstearate und/oder -oleate und/oder Adipinsäuredibutylester enthalten.
7. Verwendung von Öl-in-Wasser-Emulsionen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Fettsäureamid Stearylamid, Kokosfettsäurebutylamid, Essigsäureoleylamid und/oder Ethylenbistearylamid enthalten.
8. Verwendung von Öl-in-Wasser-Emulsionen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Polyoxyalkylenverbindung Polyethylenoxid und/oder Polypropylenoxid enthält, wobei der Ethylenoxidanteil 0 bis 20 Gew.-% im Polymeren beträgt.
9. Verwendung von Öl-in-Wasser-Emulsionen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie als natürliches Öl Rapsöl enthalten.
10. Verwendung von Öl-in-Wasser-Emulsionen nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Anteil der Ölphase von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Gesamtemulsion enthalten und dem wasserführenden System in einer Menge von 1 - 200 ppm, vorzugsweise 5 - 100 ppm und besonders bevorzugt von 10 bis 50 ppm zugesetzt werden.
11. Verwendung der Öl-in-Wasser-Emulsion nach den Ansprüchen 1 bis 10 bei der Papierherstellung.

12. Verwendung der Öl-in-Wasser-Emulsion nach Anspruch 11 im Deinking-Prozeß, insbesondere zur Veränderung der Zersetzung von Wasserstoffperoxid durch Katalase.
13. Verwendung der Öl-in-Wasser-Emulsion nach den Ansprüchen 1 bis 10 bei der Zuckergewinnung aus Zuckerrüben, insbesondere zur Behandlung wäßriger Suspensionen mit geschnitzelten Zuckerrüben.
14. Verwendung der Öl-in-Wasser-Emulsion nach den Ansprüchen 1 bis 10 in Kühl- und Wärmekreisläufen.
15. Verwendung der Öl-in-Wasser-Emulsion nach den Ansprüchen 1 bis 10 in wasserbasierten Bohrspülungen.
16. Verwendung der Öl-in-Wasser-Emulsion nach den Ansprüchen 1 bis 10 in Brauch- oder Abwassersystemen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP94/03883

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C 02 F 1/50, D 21 H 17/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C 02 F, D 21 H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SOVIET INVENTIONS ILLUSTRATED, D15 section, week 9316, published in 1993, on 9th June, DERWENT PUBLICATIONS LTD., London; & SU, A, 1730 047 (UKR MECH TOOLS).	1, 2, 16
X	SOVIET INVENTIONS ILLUSTRATED, Q49 section, week 9030, published in 1990, on 5th September, DERWENT PUBLICATIONS LTD., London; & SU, A, 1535 841 (BASHKIR UNIV).	1, 3, 15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 January 1995

Date of mailing of the international search report

23.02.95

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

HOFBAUER e.h.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP94/03883

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
D,A	EP, A, 0 517 360 (BETZ EUROPE) 09 December 1992 (09.12.92), see the whole document.	1,4, 7,11
A	EP, A, 0 422 948 (BUCKMANN LAB.) 17 April 1991 (17.04.91), see the whole document.	1,11
A	GB, A, 2 138 798 (DEARBORN CHEMICALS) 31 October 1984 (31.10.84), see claims.	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/03883

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

C 02 F 1/50, D 21 H 17/03

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK 6

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C 02 F, D 21 H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	SOVIET INVENTIONS ILLUSTRATED, D15 Sektion, Woche 9316, veröffentlicht 1993, 9 Juni, DERWENT PUBLICATIONS LTD., London; & SU, A, 1730 047 (UKR MECH TOOLS). --	1, 2, 16
X	SOVIET INVENTIONS ILLUSTRATED, Q49 Sektion, Woche 9030, veröffentlicht 1990, 5 September, DERWENT PUBLICATIONS LTD., London; & SU, A, 1535 841 (BASHKIR UNIV). --	1, 3, 15

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

* A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

* E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

* L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

* O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

* P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* &* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31 Januar 1995

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23. 02. 95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (- 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (- 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

HOFBAUER e.h.

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
D, A	EP, A, 0 517 360 (BETZ EUROPE) 09 Dezember 1992 (09.12.92), ganzes Dokument. --	1, 4, 7, 11
A	EP, A, 0 422 948 (BUCKMANN LAB.) 17 April 1991 (17.04.91), ganzes Dokument. --	1, 11
A	GB, A, 2 138 798 (DEARBORN CHEMICALS) 31 Oktober 1984 (31.10.84), Ansprüche. ----	1-16

ANHANG

zum internationalen Recherchen-
bericht über die internationale
Patentanmeldung Nr.

ANNEX

to the International Search
Report to the International Patent
Application No.

ANNEXE

au rapport de recherche inter-
national relatif à la demande de brevet
international n°

PCT/EP 94/03883 SAE 100122

In diesem Anhang sind die Mitglieder
der Patentfamilien der im obenge-
nannten internationalen Recherchenbericht
angeführten Patentdokumente angegeben.
Diese Angaben dienen nur zur Unter-
richtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family
members relating to the patent documents
cited in the above-mentioned inter-
national search report. The Office is
in no way liable for these particulars
which are given merely for the purpose
of information.

La présente annexe indique les
membres de la famille de brevets
relatifs aux documents de brevets cités
dans le rapport de recherche inter-
national visée ci-dessus. Les renseigne-
ments fournis sont donnés à titre indica-
tif et n'engagent pas la responsabilité
de l'Office.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche		Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
EP A1	517360	09-12-92	CA A 2061719	30-11-92
			FI A 921994	30-11-92
			NO A 921913	15-05-92
			NO A 921913	30-11-92
			US A 5139616	18-08-92
EP A2	422948	17-04-91	AU A1 63940/90	18-04-91
			AU B2 650624	30-06-94
			BR A 9004991	10-09-91
			CA A 2025910	13-04-91
			EP A3 422948	16-10-91
			EP B1 422948	25-01-95
			FI A 904830	01-10-90
			JP A2 3209304	12-09-91
			NO A 904398	11-10-90
			NO A 904398	15-04-91
			NZ A 235510	28-04-93
			ZA A 9007268	31-07-91
			US A 5128100	07-07-92
GB A	2138798		AU A1 27241/84	01-11-84
			AU B2 565431	17-09-87
			CA A1 1262084	03-10-89
			DE A1 3415295	25-10-84
			ES A1 531830	16-12-85
			ES A5 531830	16-01-86
			ES A1 8603351	16-04-86
			FR A1 2544709	26-10-84
			FR B1 2544709	15-12-89
			GB A0 8311144	02-06-83
			GB A0 8331716	04-01-84
			GB A0 8410414	31-05-84
			GB A1 2138798	31-10-84
			GB A1 2138799	31-10-84
			GB B2 2138799	10-02-88
			IT A0 8420661	20-04-84
			IT A 1176114	12-08-87
			JP A2 60001102	07-01-85
			PH A 23046	10-03-89
			SE A0 8402242	24-04-84
			SE A 8402242	26-10-84
			SE B 462888	17-09-90
			SE C 462888	24-01-91
			SG A 630/88	16-06-89
			ZA A 8403024	28-11-84
			IT UO 8420661	27-01-84